

51

Int. Cl.:

G 01 n

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

42 I, 13/04

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1927 171

Aktenzeichen: P 19 27 171.7

Anmeldetag: 28. Mai 1969

Offenlegungstag: 3. Dezember 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Methode zur Ermittlung der Porengrößenverteilung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Brown, Boveri & Cie AG, 6800 Mannheim-Käfertal

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Fischer, Dipl.-Phys. Dr. Wilfried, 6903 Neckargemünd;
Jahn, Dipl.-Chem. Dr. Dieter, 4040 Neuss

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1927171

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

BROWN, BOVERI & CIE · AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM



Mp.-Nr. 584/69

Mannheim, den 19. Mai 1969
Pat/P/Bu.

"Methode zur Ermittlung der Porengrößenverteilung"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der Porengrößenverteilung an einem porösen Körper unter Anwendung einer Probeflüssigkeit und eines auf diese ausgeübten Meßdruckes.

Bei dem hier vorgeschlagenen Meßverfahren werden die Abmessungen der Poren, wie bereits gesagt, nicht unmittelbar, sondern, wie auch bei anderen Meßverfahren, mittelbar über andere Meßgrößen bestimmt. Um diese Meßgrößen, in die die Geometrie der Poren charakterisierenden Parameter umrechnen zu können, müssen Annahmen über die Porenform gemacht werden.

Reale poröse Körper enthalten Poren, bei denen die Querschnittsfläche entlang der Pore variiert. Überdies können die verschiedensten Querschnittsformen auftreten. Um die erwähnte Umrechnung durchführen zu können, wird in Abweichung von den tatsächlichen Verhältnissen folgendes Porenmodell zugrunde gelegt: Der poröse Körper besteht aus einem System sich nicht durchdringender Poren. Jede Pore ist aus gleich langen Porenabschnitten mit kreisförmigem Querschnitt zusammengesetzt. Der Radius der einzelnen Porenabschnitte kann verschieden sein.

Es wird sich später zeigen, daß dieses Modell vernünftig gewählt wurde. Es muß aber betont werden, daß die Zugrundelegung eines bestimmten Modells nicht von prinzipieller Bedeutung ist. Man muß sich lediglich darüber im klaren sein, daß die aus den Messungen gewonnenen Aussagen bezüglich der Porengrößenverteilung vom Modell abhängen, d.h. sie sind nur von Wert für den Vergleich zwischen verschiedenen porösen Körpern, nicht von absolutem Wert.

Im Prinzip könnten die im Zusammenhang mit dem Meßverfahren anzustellenden Überlegungen auch mit anderen Porenmodellen durchgeführt werden. Eine Klassifikation der Porentypen findet sich bei Zimens (K.-E. Ziemens in: G.-M. Schwab, Handbuch der Katalyse, IV, S. 151, Springer-Verlag 1943) und de Boer (J.H. de Boer in: D.H. Everett und F.S. Stone, The Structure and Properties of Porous Materials, S. 68, Butterworth Scientific Publ., London 1958).

Die Porenverteilung läßt sich für das eingangs beschriebene, hier zugrundegelegte Modell durch die Angabe charakterisieren, welche Gesamtlänge die Porenabschnitte mit einem Radius zwischen r und $r + dr$, oder welches Volumen, oder welche Oberfläche sie haben.

Bekannte Verfahren zur Ermittlung der Porengrößen sind Verfahren nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille, Blasendruckverfahren, Quecksilber-Intrusionsverfahren (Informationsschrift "Sartorius Membranfilter", Nov. 68, S. 3), sowie eine Messung mit zusätzlicher radioaktiver Substanz (Singer "Industrielle Keramik", 1964, Springer Verlag, S. 373).

Eine viel benutzte Möglichkeit zur experimentellen Ermittlung der Porengrößenverteilung ist die Methode der Kapillarkondensation, bei welcher man den Effekt ausnutzt, daß die Kondensation eines Dampfes bei um so kleinerem Dampfdruck auftritt, je kleiner der Radius der mit dem Dampf in Kontakt stehenden Pore ist (Thomson-Helmholtz'sche Gleichung) (C.G. Shull: J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), S. 1405; T.D. Oulton: J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948), S. 1296; A.J. Juhola und E.O. Wiig: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), S. 2096; E.P. Barrett, L.G. Joyner und P.P. Halenda: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), S. 373; C. Pierce: J. Phys. Chem. 57 (1953), S. 149; R.W. Cranston und F.A. Inkley: Adv. Catalysis 9 (1957), S. 143; J.H. de Boer und Mitarb.: J. Catalysis 3 (1964), S. 32, S. 38, S. 44 und S. 268; 4 (1965, S. 319, S. 643 und S. 649). Während diese Methode für sehr enge Poren ($r < 300 \text{ \AA}$)

geeignet ist, verwendet man die Quecksilberporosimetrie bei Poren mit einem Radius größer als 300 Å. Bei dieser Methode preßt man entgegen der Kapillarkraft in die vorher evakuierten Poren des Körpers durch sukzessive Erhöhung des Druckes p Quecksilber, wodurch gemäß der Relation

$$(1) \quad p = \frac{2 \sigma \cos \vartheta}{r}$$

(r Radius der zylindrischen Pore, σ Oberflächenspannung von Quecksilber, ϑ Randwinkel des Quecksilbers mit dem Körper) Poren mit immer kleinerem Radius mit Quecksilber gefüllt werden (E.W.Washburn: Proc.Nat.Acad.Sci. 7 (1921), S. 115, E.W. Washburn und E.N. Bunting: J.Am.Ceram.Soc. 5 (1922), S. 48; L.C. Drake und H.L. Ritter: Ind.Eng.Chem. 17 (1945), S. 786, H.L. Ritter und L.C. Drake: Ind.Eng.Chem. 17 (1945), S. 782; S. Kruyer: Trans.Farad.Sod. 54 (1958), S. 1758; N.M. Winslow und J.J. Shapiro: ASTM-Bull.No. 236 (1959), S. 39; L.K. Frevel und L.J. Kressley: Anal.Chem. 35 (1963), S. 1492; R.P. Mayer und R.A. Stowe: J. Colloid Sci. 20 (1965), S. 983, J. Phys.Chem. 70 (1966), S. 3867). Diese Methode ist anwendbar, wenn der Randwinkel zwischen Quecksilber und dem zu untersuchenden Material größer als 90° ist, was häufig der Fall ist.

Von dem letztgenannten Verfahren ausgehend, bezweckt die Erfindung, ein experimentell viel weniger aufwendiges Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung zu benutzen, das gleichzeitig allgemeiner anwendbar ist.

Diese Aufgabe wurde mittels eines Verfahrens und einer Vorrichtung der beschriebenen Gattung erfindungsgemäß derart gelöst, daß der poröse Körper auf einer mit einem feinporösen Diaphragma belegten Seite mit Probeflüssigkeit benetzt und auf einer anderen Seite mit eines Gas variablen Druckes in Kontakt gebracht wird und daß die Porengrößenverteilung aus dem dabei ermittelten verdrängten Flüssigkeitsvolumen in Abhängigkeit vom Gasüberdruck und aus dem bekannten funktionellen Zusammenhang

zwischen Kapillardruck und Porenradius ermittelt wird. Im Gegensatz zu der üblichen Quecksilberporosimetrie wird der Probekörper also mit einer den Körper benetzenden Flüssigkeit getränkt. Der Druck, den man aufwenden muß, um einen gewissen Teil der Flüssigkeit aus den Poren des Körpers herauszupressen, ist ein Maß für das Volumen der Poren mit einem größeren als dem nach Gleichung (1) berechenbaren Radius. Die Flüssigkeit soll den Probekörper möglichst gut benetzen; ihr kann vorteilhaft ein Benetzungsmittel beigelegt sein. Z. B. können mit festen Stoffen im allgemeinen einen kleinen Randwinkel bildende Flüssigkeiten wie Aceton, Methanol, Silikonöle, Fluorverbindungen, Äthoxylierungsprodukte wie Alkylphenolpolyglykoläther u.a. benutzt werden. Die Oberflächenspannung σ in Gleichung (1) bezieht sich in diesem Falle allgemein auf die dem Körper benetzende Flüssigkeit und θ auf den Randwinkel zwischen den Medien. Zum besseren Verständnis wird im folgenden zunächst ein Beispiel für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an Hand der Zeichnung, Fig. 1, erläutert.

Die Meßapparatur besteht im wesentlichen aus zwei Glasflanschen 1 mit geschliffenem Boden, in welchem sich Bohrungen 2 befinden. Am oberen Flansch 1 ist ein Volumen 3 für die Aufnahme der Meßflüssigkeit und ein kalibriertes Rohr 4 für die Messung der verdrängten Flüssigkeitsmenge angeschmolzen. Mit dem unteren Flansch 1 ist ein Volumen 5 für die Aufrechterhaltung des Gasdruckes und ein Zuführungsrohr 6 für die Zufuhr des Gases von einer Druckflasche und für den Anschluß eines Manometers verbunden. Zwischen den beiden Glasflanschen 1, die mittels Schrauben 7 und zweier Metallringe 8 zusammengehalten werden, befinden sich der scheibenförmige Meßkörper 9, ein feinporöses Diaphragma 10, ein Metallsieb 11 und Dichtringe 12 zur Abdichtung des Flüssigkeits- und Gasraumes nach außen und gegeneinander.

Die Methode beruht darauf, daß man den porösen Körper 9, der z.B. in Form einer Scheibe vorliegt, auf der einen Seite mit einer dem Körper 9 benetzenden Flüssigkeit und auf der anderen Seite mit einem Gas variablen Druckes in Kontakt bringt. Bei

verschwindendem Gasüberdruck sind zunächst alle Poren des Meßkörpers mit Flüssigkeit gefüllt. Mit steigendem Gasdruck wird die Flüssigkeit aus immer engeren Poren verdrängt. Aus der experimentell ermittelten Menge der verdrängten Flüssigkeit in Abhängigkeit vom Gasüberdruck läßt sich die Porengrößenverteilung mit Hilfe der Gleichung (1) berechnen.

Das Durchtreten von Gas durch große Poren im Meßkörper in den Flüssigkeitsraum wird durch Anbringen eines feinporösen Diaphragmas 10 auf der Flüssigkeitsseite des Meßkörpers 9 verhindert. Bei der Messung darf der Gasdruck den Kapillardruck der weitesten Poren des Diaphragmas 10 nicht übersteigen, wenn ein Gasdurchtritt verhindert werden soll. Mit der Methode kann also nur der Volumenbeitrag von Poren mit einem größeren Radius als dem der Poren des Diaphragmas 10 ermittelt werden, d.h., der größte Porenradius des Diaphragmas 10 soll möglichst klein sein, um die Porenverteilung im Meßkörper 9 bis zu möglichst engen Poren bestimmen zu können.

Das Diaphragma 10 kann z.B. aus künstlichem oder natürlichem Asbest, aus porösem Kunststoff, aus Polymerstoffen und aus Glasfaser bestehen.

Vor Inbetriebnahme der Apparatur wird das Diaphragma 10 mit der Meßflüssigkeit getränkt und im Gasraum ein kleiner Überdruck hergestellt. Dadurch wird vermieden, daß beim Einfüllen Meßflüssigkeit in den Gasraum dringt.

Der Gasdruck wird z.B. mit einem Dosenmanometer gemessen, dessen eine Seite mit dem Gasvolumen 5 der Apparatur und dessen andere Seite mit der Atmosphäre verbunden ist. Mit dem Manometer wird also die Druckerhöhung gegenüber Atmosphärendruck gemessen. Um die für die Auswertung der Messungen interessierende Druckdifferenz zwischen Gasdruck und Flüssigkeitsdruck zu erhalten, die im folgenden kurz als reduzierter Druck p bezeichnet wird, muß man vom Manometerdruck den der Flüssig-

keitshöhe entsprechenden Druck subtrahieren.

Bei der Aufnahme einer Volumen-Druck-Kurve wird der Gasdruck sukzessive erhöht. Nach einer Druckerhöhung muß der Gleichgewichtszustand abgewartet werden, ehe das verdrängte Volumen am Flüssigkeitsmeniskus im Meßrohr abgelesen wird. Der Gleichgewichtszustand ist bei Verwendung von Asbest als feinporösem Diaphragma nach ~ 2 Minuten annähernd erreicht.

Nimmt man eine Volumen-Druck-Kurve kontinuierlich, z. B. automatisch auf, so muß die Meßzeit groß sein gegen die Zeit, die beim Übergang von einem in einen anderen Gleichgewichtszustand vergeht.

Es ergibt sich, daß aus den Poren des Meßkörpers bei gleichem Enddruck nach einer Druckerhöhung eine kleinere Flüssigkeitsmenge verdrängt ist als nach einer Druckerniedrigung. Dieser Befund ändert sich auch dann nicht, wenn die Meßzeit auf mehrere Stunden ausgedehnt wird.

Ebenso mißt man bei steigendem Druck kleinere verdrängte Volumina als bei fallendem Druck. In Fig. 2 sind die Meßergebnisse für drei verschiedene Meßflüssigkeiten (Wasser, Methanol, Aceton); aber für den gleichen Meßkörper (Sinternickel), grafisch aufgetragen. Man erkennt, daß bei hohen Drücken mit allen Flüssigkeiten das gleiche Flüssigkeitsvolumen aus dem Meßkörper verdrängt wird, daß aber der Hystereseeffekt bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschieden groß ist.

Bei der Messung der verdrängten Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit vom Druck (Fig. 2) können hauptsächlich drei Effekte die Ergebnisse verfälschen.

Der erste Effekt hängt mit der gefundenen Hysterese zusammen. Bei der Verwendung von Wasser als Meßflüssigkeit und Sinternickel als Probekörper gelingt es bei fallendem Druck häufig nicht, mit dem Meniskus auf die Anfangshöhe zurückzukommen, selbst wenn man auf einen sehr kleinen Wert des reduzierten Druckes zurückgeht. Das bedeutet, daß nicht alle Poren wieder gefüllt werden. Die Folge davon ist, daß die zweite mit steigendem

Druck gemessene Kurve nicht mit der ersten zusammenfällt. Bei Methanol und Aceton erhält man jedoch reproduzierbare Resultate, wenn die Hystereseschleife aus Fig. 2 mehrere Male durchlaufen wird.

Der zweite Effekt besteht darin, daß eine Meniskusverschiebung bei einer Druckänderung auch dann eintritt, wenn nur das Diaphragma 10, nicht aber der Meßkörper 9 in die Apparatur eingebaut ist. Dieser Nulleffekt kommt zustande durch das Zusammenpressen des Diaphragmas 10 und durch das Durchbiegen des Metallsiebes 11 über den Bohrungen des Glasflansches 1 mit steigendem Druck. Da der Effekt bei der gewählten Konstruktion der Apparatur davon abhängt, wie stark die Asbestfolie infolge des Schraubenzuges zusammengedrückt wird, ist er nicht völlig reproduzierbar.

Der dritte Effekt beruht auf der Diffusion des Gases zur Flüssigkeitsseite der Apparatur, die infolge des Druckunterschiedes auf beiden Seiten des Diaphragmas bzw. infolge des dadurch bedingten Aktivitätsgradienten des gelösten Gases in der im Diaphragma enthaltenen Meßflüssigkeit auftritt. Dadurch bilden sich kleine Gasblasen, von denen eine gewisse Zahl am Metallsieb und am Glasboden haften, während die übrigen durch das Meßrohr 6 nach oben steigen. Im stationären Zustand ist der Einfluß der Blasen auf das Meßergebnis vernachlässigbar.

Wie aus obiger Schilderung hervorgeht, können die erwähnten Fehler durch die Wahl eines nicht kompressiblen Diaphragmas und durch einen stabilen Aufbau der Apparatur klein gehalten werden.

Im Zusammenhang mit dem gefundenen Hystereseeffekt (Fig.2) stellt sich die Frage, ob dieser nicht mindestens teilweise durch die "Randwinkelhysterese" erklärt werden kann. Unter Randwinkelhysterese versteht man den Befund, daß man verschiedene Randwinkel mißt, je nachdem ob die Oberfläche des Festkörpers vorher mit der Flüssigkeit in Kontakt war (Rückzugswinkel) oder nicht (Vordrückwinkel) (L. Rayleigh: Phil.Mag.J.Sci.30 (1890), S. 397; A.Pockels: Phys.Z. 15 (1914), S. 39; K.L.Wolf: Phys. und Chem. der Grenzflächen, I, Springer-Verl. 1957, S. 306 ff; N. Sarkar und A.M. Gaudin: J.Phys.Chem. 70 (1966), S. 2512). Diese

Winkel lassen sich beispielsweise nach der Plattenmethode von Adam und Jessop (N.K.Adam und G. Jessop: J.Chem.Soc. (1925), S. 1865) bestimmen. Die Ergebnisse einer solchen Messung, bei der ein gewalztes, entfettetes Nickelblech als "Platte" benutzt wurde, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Experimentell ermittelte Randwinkel verschiedener Flüssigkeiten mit Nickel

		Vordrückwinkel		Rückzugswinkel	
		φ	$\cos \varphi$	φ	$\cos \varphi$
Wasser	(30°C)	$75 \pm 10^\circ$	0,258	$15 \pm 5^\circ$	0,967
Wasser	(80°C)	$45 \pm 10^\circ$	0,707	$15 \pm 5^\circ$	0,967
Methanol	(30°C)	$25 \pm 5^\circ$	0,906	$15 \pm 5^\circ$	0,967
Aceton	(30°C)	$15 \pm 5^\circ$	0,967	$0 \pm 5^\circ$	1,0

Mit Hilfe der in Fig. 2 aufgetragenen Meßergebnisse läßt sich unter Zugrundelegung des Modells zylindrischer Poren die integrale Verteilungskurve (Porenvolumen als Funktion des Porenradius) berechnen, wenn man die entsprechenden Werte für σ in die Gleichung (1) einsetzt. Diese und die sich aus der vereinfachenden Annahme, daß $\cos \varphi = 1$ gesetzt werden darf, ergebenden Beziehungen zwischen Porenradius und reduziertem Druck sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Oberflächenspannung σ und Gleichungen $r = 2\sigma (1333 \text{ p})^{-1}$ (p in Torr) zur Berechnung des Porenradius in μm für verschiedene Flüssigkeiten.

		dyn . cm ⁻¹	$r = \frac{\sigma}{p} [\mu]$
			p = Torr
Wasser	(30°C)	71,2	$r = 1068 \cdot p^{-1}$
Methanol	(30°C)	21,7	$r = 326 \cdot p^{-1}$
Aceton	(20°C)	23,7	$r = 356 \cdot p^{-1}$

Die nach den Formeln in der letzten Spalte der Tabelle 2 berechneten Porenradien sind in Fig. 2 auf der Abszissenachse oben angegeben.

Der Befund, daß die mit Wasser bei fallendem Druck gemessene Kurve nicht mit den entsprechenden Kurven für Methanol und Aceton zusammenfällt, ist mindestens teilweise dadurch zu erklären, daß der endliche Randwinkel zwischen Wasser und beispielsweise einer gesinterten Nickelscheibe als Meßkörper 9 für die Berechnung des Porenradius nicht berücksichtigt wurde. Nimmt man an, daß im porösen Meßkörper 9 der gleiche Vordrückwinkel auftritt wie an einem glatten Nickelblech (siehe Tabelle 1) und berücksichtigt man diesen Randwinkel bei der Berechnung des Porenradius, so ergeben sich um den Faktor 4 kleinere Radien und die mit fallendem Druck mit Wasser sich ergebende Kurve fällt mit den entsprechenden Kurven für die anderen Flüssigkeiten annähernd zusammen. Nun können aber an glatten und an rauhen Flächen durchaus verschiedene Randwinkel auftreten (R. Shuttleworth und G.L. Bailey: Trans. Farad. Soc. (1948), S. 15). Überdies ist es möglich, daß die Oberflächeneigenschaften des porösen Körpers durch Adsorption und Oxydation unkontrollierbar verändert sind. Weil der in porösen Körpern sich einstellende Randwinkel höchstens näherungsweise bekannt ist, hat es keinen Sinn, einen quantitativen Vergleich der mit verschiedenen Flüssigkeiten gefundenen Porengrößenverteilungen anzustreben.

Man könnte versuchen, mit Hilfe der in Tabelle 1 zum Ausdruck kommenden Randwinkelhysterese den Hystereseeffekt der Volumen-Druck-Kurven in Fig. 2 zu erklären. Wie man der Tabelle 1 entnimmt, unterscheiden sich jedoch Vordrück- und Rückzugswinkel - außer bei Wasser - so wenig von 0° , daß der $\cos \theta$ in jedem Fall nahe bei 1 liegt. Der Einfluß der Randwinkelhysterese im System Nickel-Methanol und Nickel-Aceton auf die Hysterese der Volumen-Druck-Kurven ist deshalb vernachlässigbar klein. Beim System Nickel-Wasser liefert er dagegen einen merklichen Bei-

trag.

Der Hystereseeffekt bei der Aufnahme einer Volumen-Druck-Kurve mit Wasser als Meßflüssigkeit wird mit wachsender Temperatur kleiner, wobei sich im wesentlichen nur die bei fallendem Druck aufgenommene Kurve verschiebt.

Für die praktische Ermittlung der Porengrößenverteilung folgt aus den vorausgegangenen Überlegungen, daß man, wie bereits beschrieben, vorteilhaft eine Flüssigkeit verwendet, die den Versuchskörper möglichst gut benetzt.

Es wurde dargelegt, daß bei der Ermittlung der Porengrößenverteilung je nach der verwendeten Meßflüssigkeit ein verschieden großer Hystereseeffekt gefunden wird. Nach dem eingangs geschilderten Porenmodell ist auch bei guter Benetzung eine Hysterese zu erwarten. Die Ursache dafür ist, daß man die Flüssigkeit aus einem Porenabschnitt mit großem Radius, vor welchem gasseitig ein Porenabschnitt mit kleinem Porenradius liegt, erst verdrängen kann, wenn der große Kapillardruck des engen Porenabschnittes überschritten wird. Dagegen wird der weite Porenabschnitt bei fallendem Druck erst bei dem diesem weiten Porenabschnitt entsprechenden (kleinen) Druck wieder gefüllt.

Bei ungeordneter Verteilung der unterschiedlichen Radien zwischen Diaphragma und Gasraum 5 ergeben sich als Ergebnis verschiedene Volumen-Druck-Kurven bei Druckerhöhung und -erniedrigung. Eine mittlere Kennlinie erhält man nur, wenn man die Porenabschnitte nach der Größe des Porenradius derart ordnet, daß sich der engste Porenabschnitt am Diaphragma, der weiteste am Gasraum befindet.

Die Überlegungen zeigen, daß man weder mit steigendem noch mit fallendem Druck die wahre Porengrößenverteilung mißt. Das Auftreten von Hystereseeffekten läßt sich aber, wie bereits betont, bei keinem der erwähnten Meßverfahren vermeiden. Bei der Quecksilberporosimetrie tritt zudem bei einer Druckreduktion

das in den porösen Körper hineingepreßte Quecksilber nicht restlos heraus (L.C. Drake und H.L. Ritter: Ind.Eng.Chem, 17 (1945), S. 786; H.L. Ritter und L.C. Drake: Ind.Eng.Chem. 17 (1945), S. 782), so daß eine Wiederholung der Messung nicht auf einfache Weise möglich ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich die Reproduzierbarkeit der Messung ohne Schwierigkeiten überprüfen.

Es ergibt sich also, daß man willkürlich die mit steigendem oder mit fallendem Druck erhaltene Kurve oder auch den Mittelwert der beiden als repräsentativ für die Porengrößenverteilung des Meßkörpers betrachten kann. Da die Vorstellung zylindrischer Poren im Festkörper ohnehin nur eine Modellvorstellung ist und da mehr der Vergleich als die absolute Porengrößenverteilung interessiert, ist es für praktische Zwecke ausreichend, durch Definition festzulegen, welche Kurve für die Berechnung der Porengrößenverteilung zugrunde zu legen ist.

Zur Vervollständigung des beschriebenen Modells sei noch erwähnt, daß auch die Existenz von Zweigporen angenommen werden muß. Zweigt eine Pore von einem engen mittleren Porenabschnitt ab, die im Bogen zum Diaphragma 10 führt, so wird bei einer Druckreduktion zuerst die enge Pore und der daran grenzende Porenabschnitt mit Flüssigkeit gefüllt. Dadurch wird in dem Raum zwischen engem Porenabschnitt und Diaphragma 10 ein Gasvolumen abgeschlossen, in welches auch bei einer weiteren Druckreduktion im Falle einer bestimmten Radienverteilung keine Flüssigkeit eindringen kann.

Die Definition einer Kurve für die Berechnung der Porengrößenverteilung ist auch aus diesem Grunde sinnvoll.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich automatisieren. Die Meßergebnisse können analog dargestellt, digital wiedergegeben oder maschinell aufgezeichnet bzw. ausgedruckt werden. Dabei kann vorteilhafterweise die jeweilige Zahl der Poren mit verschiedenen Radien angegeben werden.

Patentansprüche

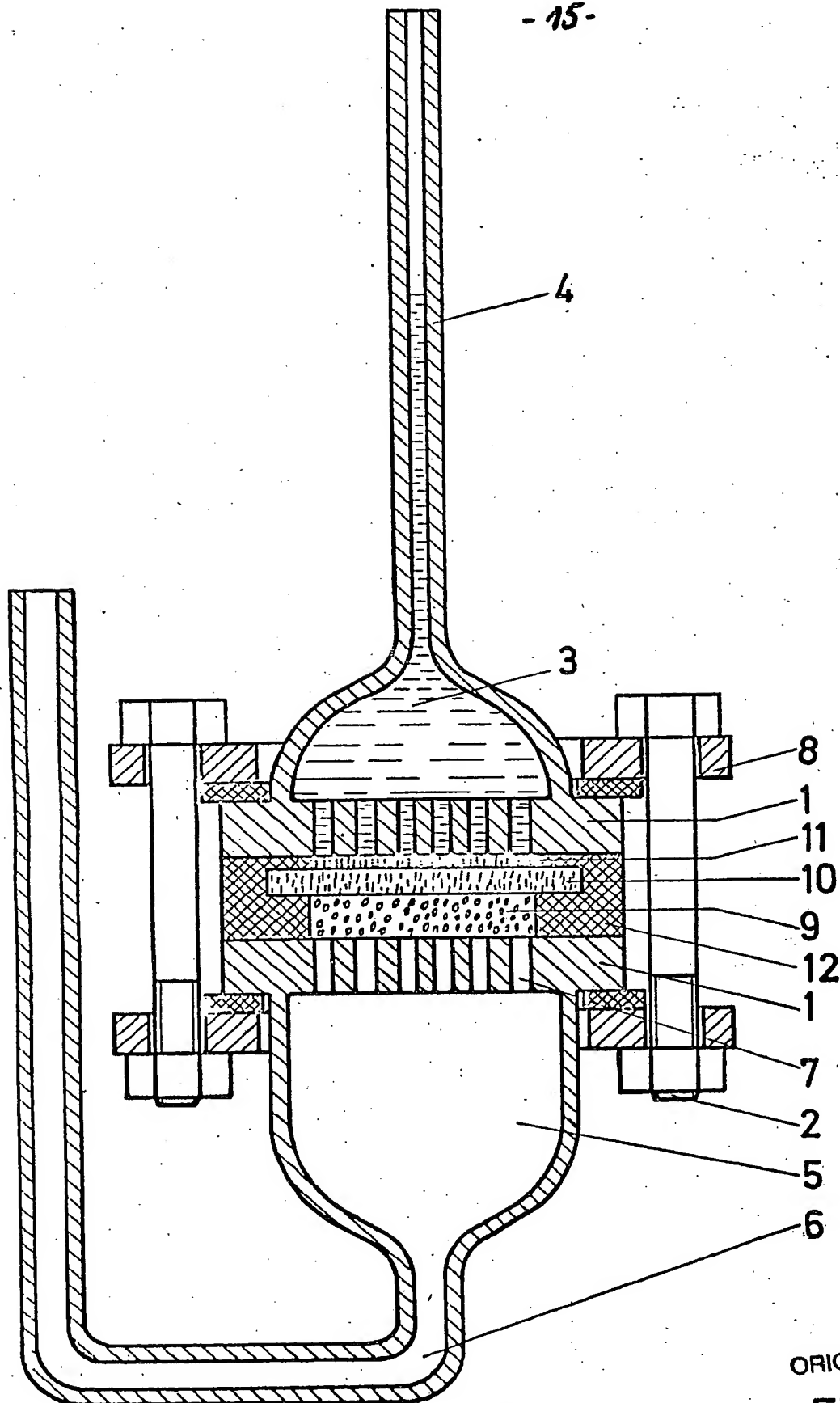
1. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Porengrößenverteilung an einem porösen Körper unter Anwendung einer Probeflüssigkeit und eines auf diese ausgeübten Meßdruckes, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper (9) auf einer mit einem feinporösen Diaphragma (10) belegten Seite mit Probeflüssigkeit benetzt und auf einer anderen Seite mit einem Gas variablen Druckes in Kontakt gebracht wird und daß die Porengrößenverteilung aus dem dabei ermittelten verdrängten Flüssigkeitsvolumen in Abhängigkeit vom Gasüberdruck und aus dem bekannten funktionellen Zusammenhang zwischen Kapillardruck und Porenradius ermittelt wird.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Flüssigkeitsseite des porösen, scheibenförmigen Körpers (9), über dem feinporösen Diaphragma (10), ein Metallsieb (11) angeordnet ist und daß poröser Körper, Diaphragma und Metallsieb zwischen zwei Flanschen (1) mit planparallelen Stirnflächen eingespannt sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an einem Flansch (1) ein Volumen (3) für die Aufnahme der Meßflüssigkeit und ein kalibriertes Rohr (4) für die Messung der verdrängten Flüssigkeitsmenge und daß am anderen Flansch (1) ein Volumen (5) für das Gas und ein Zuführungsrohr (6) angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (10) aus künstlichem oder natürlichem Asbest besteht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (10) ein Membranfilter aus Cellulose-derivaten oder anderen Polymerstoffen ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (10) aus Glasfaser besteht.
7. Verfahren und Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3 und einem der weiteren Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Probenflüssigkeit, die den porösen Körper gut benetzt.
8. Verfahren und Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Probeflüssigkeit ein Benetzungsmittel beigelegt ist.
9. Verfahren und Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3 und einem oder mehreren der weiteren Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung automatisiert ist.

1927171

42 1 13-04 AT: 28.05.1969 04: 03.12.1970

- 15 -



ORIGINAL INSPECTED

Fig. 1

009849/0994

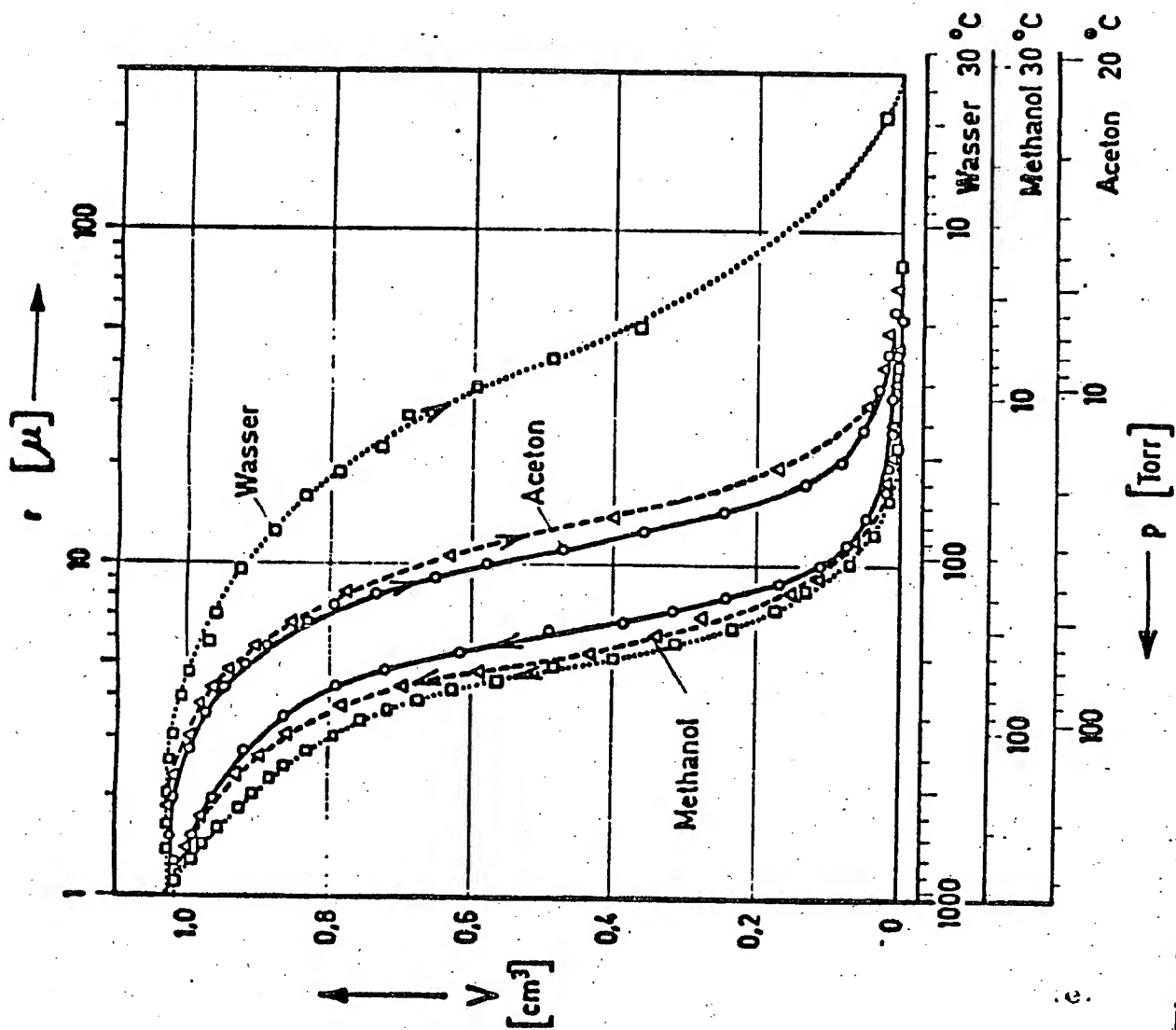


Fig.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)